Ueber einen neuen Apparat

zur

Bestimmung der Kohlensäure

in der Zimmerluft.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der medizinischen Doktorwürde

der

hohen medizinischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt

von

Ernst Marquardsen

aus Erlangen.

ERLANGEN 1890.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn.)

Ueber einen neuen Apparat

zur

Bestimmung der Kohlensäure

in der Zimmerluft.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der medizinischen Doktorwürde

der

hohen medizinischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt

von

Ernst Marquardsen

aus Erlangen.

ERLANGEN 1890.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn.)

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Rosenthal.

Die praktische Hygiene hat ein besonderes Interesse daran, eine möglichst genaue und leicht ausführbare Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Zimmerluft zu besitzen, sofern der Kohlensäuregehalt in der Regel einen zuverlässigen Anhalt zur hygienischen Beurtheilung der Luft geschlossener, von Menschen benutzter Räume bietet.

Früher herrschte die allgemeine Ansicht, dass die CO_2 selbst es sei, welche in überfüllten Lokalen, bei Versammlungen, in Fabriksälen u. ä., überhaupt an allen schlecht ventilirten Orten, wo längere Zeit viele Menschen beisammen sind, die bekannten Erscheinungen des Unbehagens, welche sich bis zu starken Beklemmungen, Schwindel und selbst Ohnmachtsfällen steigern können, hervorrufe. Neuerdings hat es sich indess gezeigt, dass diese Anschauung nicht richtig ist, da der normale Gehalt der Luft an CO_2, welcher zwischen 0,03 und 0,05 % schwankt, ganz bedeutend überschritten werden kann, ohne dass die Gesundheit dadurch beeinträchtigt wird. So sollen bis zu 10 % CO_2 und darüber noch ganz gut ertragen werden, vorausgesetzt dass die nöthige Menge Sauerstoff vorhanden ist. Es ergiebt sich hieraus, dass die Kohlensäure für sich es nicht sein kann, welche die eben erwähnten Erscheinungen hervorruft; die Ursache davon dürfte vielmehr wohl zum grössten Theil in gewissen Produkten der Ausathmung, Ausdünstung und

Ausschwitzung zu suchen sein. Welcher Art diese ausgeschiedenen Stoffe sind, ist noch nicht genauer bekannt, vielleicht gehören sie zu jener Gruppe flüchtiger Basen, den Toxinen, welche häufig bei dem Zerfall von Eiweisskörpern entstehen. Soviel aber liegt auf der Hand, dass da, wo die CO_2 nur aus der Exspirationsluft der Menschen und nicht aus andern Quellen (Beleuchtung, Feuerung) stammt, mit der Zunahme der CO_2 in der Luft auch jene schädlichen Stoffe zunehmen müssen, d. h. je grösser der CO_2-Gehalt einer Luft ist, desto grösser ist auch die Menge solcher gesundheitsschädlicher Stoffe. Es ist demnach die Menge der Kohlensäure ein sekundäres Merkmal und Zeichen für die Anwesenheit und Menge solcher Stoffe, und eben deshalb ist eine genaue Bestimmung der CO_2 von hohem Werthe.

Es existiren verschiedene Methoden, welche eine mehr oder weniger genaue Bestimmung der Kohlensäure ermöglichen, auf deren Vortheile wie Nachtheile in der Ausführung und Genauigkeit wir nachher zu sprechen kommen werden. Fast alle diese Methoden beruhen auf dem Verfahren der Massanalyse, welche in diesem Fall der direkten Wägung vorzuziehen sein dürfte. So einfach es sonst auch an und für sich wäre, die Kohlensäure aus einem bestimmten Luftvolumen durch eine Substanz absorbiren zu lassen, welche grosse Verwandschaft zu diesem Gas zeigt, die Substanz vor und nach der Absorption der CO_2 genau zu wägen und aus der sich hierbei ergebenden Differenz direkt die Menge der CO_2 zu entnehmen, so verbietet sich die allgemeinere Anwendung dieses Verfahrens allein schon deshalb, weil zu diesen Bestimmungen eine sehr feine Wage nöthig ist, welche erstlich nicht bequem transportabel ist und leicht Schaden nehmen kann, und für die oft nicht ein-

mal der geeignete Platz zur Aufstellung gefunden werden kann. Dem gegenüber hat die Massanalyse mancherlei Vorteile. Dieselbe beruht darauf, dass zur Bestimmung irgend einer Substanz titrirte Lösungen von solchen Körpern angewandt werden, welche mit jener Substanz eine ihrem Verlaufe nach genau bekannte chemische Umsetzung erleiden. Titrirte Lösungen sind solche Lösungen, welche eine genau bemessene Menge der betreffenden chemisch wirksamen Körper enthalten, von denen mithin die Volumeinheit eine im Voraus genau bekannte Menge der mit ihnen in Reaktion tretenden Substanz zu binden vermag. Es handelt sich bei allen Massanalysen nur darum, ein Mittel zu besitzen, welches das Ende der stattgehabten chemischen Umsetzung scharf zu erkennen gestattet. Ein solches Mittel ist gegeben in der Anwendung von Farbstoffen, welche mit der Veränderung der aufeinander wirkenden chemischen Substanzen gleichfalls eine gut erkennbare Farbenänderung erleiden. Am häufigsten kommen bei Massanalysen solche Fälle vor, in denen mit einer säurehaltigen Massflüssigkeit eine basische Substanz oder umgekehrt, in denen mit einer basishaltigen Flüssigkeit eine sauer reagirende Substanz bestimmt wird. In beiden Fällen kommt es darauf an, durch Zusatz der titrirten Säure beziehungsweise Base zu den zu analysirenden Substanzen möglichst genau neutrale Reaktion herzustellen. Der Punkt, an welchem diese Reaktion erreicht wird, lässt sich mit genügender Schärfe daran erkennen, dass gewisse Farbstoffe, welche in Berührung mit den zu analysirenden Substanzen einen bestimmten Farbenton zeigen, letzteren sogleich ändern, wenn — bei vorsichtigem Zusatz der Massflüssigkeit — die ursprünglich saure bezw. alkalische Reaktion der zu untersuchenden Lösung eben in

ihr Gegentheil, in alkalische bezw. saure Reaktion umschlägt. Bei der massanalytischen Bestimmung von CO_2 werden im Allgemeinen titrirte Basislösungen verwendet, welche die hindurchgeleitete CO_2 absorbiren. Solche Lösungen sind Natronlauge, Kalilauge, Barytwasser und Kalkwasser. Dieselben geben unter anderem mit Lackmuslösung, Rosolsäure und Phenolphtaleïn ganz charakteristische Färbungen. Wird die alkalische Reaktion dieser Flüssigkeiten durch CO_2 neutralisirt, so ändert sich in dem Augenblick, in welchem die neutrale Reaktion eintritt, der Farbenton in markanter Weise, und zwar so, dass die blaue Lackmusfarbe in Violettroth, die rothe Rosolsäure in mattes Gelb, das Karminroth des Phenolphthaleïns in Farblos übergeht. Wird nun ein genau gemessenes Volumen der Titrirflüssigkeit angewendet, d. i. ein Volumen, das vermöge seines bestimmten Gehalts an NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ eine genau bestimmte Menge von CO_2 zu binden im Stande ist, so giebt das Auftreten der neutralen Reaktion an, dass eben diese im Voraus bekannte CO_2-Menge absorbirt worden ist.

Diese allgemeinen chemischen Verhältnisse sind nun für die Bestimmung von CO_2 in verschiedener Weise verwerthet worden.

Von den hierher gehörigen Methoden sind die bekanntesten wohl diejenigen, welche v. Pettenkofer angegeben hat. Die eine Methode dient dazu, den momentanen Gehalt der Luft an CO_2, die andere dagegen den durchschnittlichen Gehalt während eines längeren Zeitraums zu bestimmen.

Beim ersten Verfahren braucht man eine mit einer Kautschukkappe gut verschlossene grössere Flasche von genau bestimmtem Rauminhalt. In dieselbe wird die zu

untersuchende Luft mittelst eines Blasebalgs eingeblasen und eine bestimmte Menge sehr verdünnten Barytwassers zugefügt. Um den Baryt einzufüllen, kann man entweder die Kautschukkappe ganz abnehmen oder die Pipette durch einen in der Kappe angebrachten kleinen Schlitz hindurchstecken. Da die zu untersuchenden Volumina ziemlich gross sind, so ist der Fehler beim Abnehmen der Kappe als minimal zu vernachlässigen. Besser dürfte es indess wohl sein, die Kappe nicht abzunehmen und sich des Schlitzes zu bedienen. Ist die Einfüllung geschehen, so kann zur grösseren Vorsicht noch eine zweite unversehrte Kautschukkappe über die erstere gezogen werden; auf diese Weise kann auch beim Schütteln der Flasche keine Luft aus- oder eintreten.

Das zweite Verfahren besteht darin, dass durch eine Pettenkofer'sche Röhre, welche mit einer bestimmten Menge von stark verdünntem Barytwasser gefüllt ist, die zu untersuchende Luft hindurchgeleitet wird. Zu beachten ist hierbei besonders, dass die durchstreichenden Luftblasen klein sind und nicht zu schnell aufeinander folgen. Das Ansaugen geschieht entweder mittelst einer möglichst grossen Heberflasche, deren Inhalt genau abgemessen ist, oder, was noch besser und angenehmer ist, mittelst einer Saugpumpe; man erspart sich bei letzterer das öftere Auffüllen der Heberflasche, muss aber zur Messung der durchgeleiteten Luft eine Gasuhr einschalten. Diese Methode ist zweifelsohne die beste, welche bis jetzt existirt, und liefert sehr genaue Resultate; allerdings wenn es sich darum handelt, den momentanen CO_2-Gehalt der Luft zu bestimmen, ist sie nicht verwendbar wegen der langen Dauer des einzelnen Versuchs, in diesem Falle käme also die Flaschenmethode in Betracht. Natürlich wird durch das Um-

schwenken der Flasche mit der darin enthaltenen Barytlösung die Absorption der CO_2 niemals eine so vollkommene sein wie in der Röhre, in welcher eine vollständige Absorption stattfindet, wovon man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass man hinter der Pettenkofer'schen Röhre noch eine Flasche mit Barytlösung einschaltet: bei richtig geleitetem Versuch trübt sich die letztere niemals.

Die quantitative Bestimmung der absorbirten CO_2 geschieht sowohl bei der Flaschen- wie bei der Röhrenmethode durch Titration mit Oxalsäure. Man bereitet sich eine Oxalsäurelösung, welche genau 2,863 gr. reiner krystallisirter [$C_2H_2O_4 + 2H_2O$] im Liter enthält; jeder ccm dieser Lösung vermag soviel Baryt zu neutralisiren wie 1 mgr. CO_2. Zur Vereinfachung der Schreibweise kann man diese Massflüssigkeit als c-Oxalsäure bezeichnen. Bei der Untersuchung CO_2-armer Luft d. h. normaler oder nahezu normaler atmosphärischer Luft ist es zweckmässig, $^1/_5$ c-Oxalsäure zu verwenden, also eine Säure, von welcher jeder ccm einem Fünftel mgr. CO_2 entspricht.

Der Gang der Analyse gestaltet sich folgendermassen: Von der verdünnten Barytlösung, welche zur CO_2-Absorption dienen soll, wird zunächst der Anfangstiter mit $^1/_5$ c-Oxalsäure bestimmt, wobei als Indicator Rosolsäure in Anwendung kommt. Nach dem Versuch wird die Lösung, welche in der Schüttelflasche oder in der Pettenkofer'schen Röhre zur CO_2-Absorption gedient hat, in ein schmales Cylinder- oder Kelchglas gegossen und bleibt in dem bedeckten Gefäss stehen, bis sich der Niederschlag von Baryumcarbonat vollständig abgesetzt hat. Dann zieht man mittelst Pipette einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit ab und bestimmt mit $^1/_5$ c-Oxalsäure den Endtiter. Aus der Titerdifferenz — jeder

ccm entspricht $^1/_5$ mgr. CO_2 — und der zur Untersuchung genommenen Luftmenge lässt sich jetzt der $^0/_0$-Gehalt der betr. Luft an CO_2 sehr leicht berechnen.

Von Hesse wurde eine Modifikation des Pettenkofer'schen Flaschenverfahrens angegeben, welche hauptsächlich darin besteht, dass kleinere Luftvolumina genommen werden, überhaupt das ganze Verfahren in kleinerem Massstabe ausgeführt wird. Titrirt wird direkt in der Schüttelflasche, wodurch das Umgiessen des Barytwassers vermieden wird; ausserdem ist sowohl das Barytwasser selbst wie die Oxalsäure bedeutend verdünnter zu nehmen als beim Pettenkofer'schen Verfahren. Diese Methode ist recht angenehm, leidet aber an einigen Fehlern. Erstlich wird bei den hier in Anwendung kommenden kleineren Luftvolumina die unvermeidliche Berührung des Barytwassers mit der umgebenden Luft schwerer ins Gewicht fallende Differenzen ergeben als bei den viel grösseren Pettenkofer'schen Flaschen, und ferner wird vor Allem beim direkten Titriren in der Flasche durch die Anwesenheit des $BaCO_3$ ein ungenaues Resultat erzielt werden müssen.

Bei der Pettenkofer'schen Flaschenmethode wie bei der Hesse'schen Modifikation wird eine bestimmte Menge Barytwasser mit einem bestimmten Luftquantum zusammengebracht. Man kann aber ebenso gut auch die zu untersuchende Luft durch die CO_2 absorbirende Flüssigkeit hindurchtreiben, und auf diesem Princip beruht der minimetrische Apparat von Smith und Lunge. Bei diesem wird die Luft durch ein kleines, mit einer bestimmten Barytwassermenge gefülltes Fläschchen mittelst eines Gummiballons durchgedrückt; als Endreaction gilt hierbei das Auftreten einer deutlich sichtbaren weisslichen Trübung von Baryumcarbonat. Da der Ballon-

inhalt bekannt ist, so kann man aus der Zahl der Füllungen sehr leicht den CO_2-Gehalt der durchgetriebenen Luft berechnen, wenn festgestellt ist, wieviel CO_2 genügt, um in der angewendeten Menge Barytwasser eine sichtbare Trübung hervorzurufen. Diese Methode lässt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig, leidet aber an mancherlei Ungenauigkeiten. Zunächst muss der Apparat mit Hilfe der Pettenkofer'schen Röhrenmethode geaicht werden, es müssen gleichzeitig neben einander mehrere Bestimmungen nach Pettenkofer und Versuche mit dem minimetrischen Apparat ausgeführt werden, damit man erfährt, nach wieviel Ballonfüllungen die Endreaction eintritt bei einer Luft von bekanntem CO_2-Gehalt. Durch eine Reihe von Parallelversuchen lässt sich auf diese Weise der Wirkungswerth eines jeden Apparates, d. i. das Verhältniss der Anzahl der Ballonfüllungen zum procentischen CO_2-Gehalt ermitteln. Dies Verhältniss kann aber nur so lange als richtig gelten, als an dem Apparat und an der Barytfüllung (Menge und Concentration) nichts geändert wird.

Allerdings existiren von Lunge selbst Tabellen, in welchen die seinem Apparat entsprechenden Masse und Füllungen genau angegeben sind; indess dürfte es doch in der That nicht immer möglich sein, Volumen des Fläschchens, Farbe und Dicke des Glases entsprechend den Angaben Lunge's zu wählen. Ist nun die Dicke und Farbe des Flaschenglases in verschiedenen Fällen eine verschiedene, so muss natürlich auch die ohnehin schon schwer zu präcisirende Trübung des Barytwassers, ganz abgesehen von der individuellen Anschauung und den Beleuchtungsverhältnissen, eine verschiedenartige sein. Noch grössere Missstände ergeben sich in Bezug auf die Ballonfüllungen. Zunächst wird sich ein Gummi-

ballon niemals auf manuellem Wege — was hier allein in Betracht kommt — so vollkommen ausdrücken lassen, dass nicht stets ein, wenn auch geringes, Volumen Luft zurückbliebe. Dieser zurückbleibende Rest Luft, welcher selbst wieder bei jeder einzelnen Auspressung wechselt, muss natürlich einen Fehler erzeugen, und zwar einen um so grösseren, je mehr Ballonfüllungen verbraucht werden. Mit der Manipulation des Ballonausdrückens ist jedoch noch ein weiterer Uebelstand verknüpft: es ist nicht möglich, die Luftblasen genügend fein und langsam, worauf, wie wir noch sehen werden, so sehr viel ankommt, mittelst des Ballons durchzudrücken; ferner wird jeder Experimentator anders ausdrücken wie ein zweiter. Aus alledem ergiebt sich, dass diese Methode im besten Falle noch brauchbare approximative Werthe ergeben, aber an Genauigkeit sich weder mit der Pettenkofer'schen Flaschenmethode, noch selbst mit der Hesse'schen Modifikation messen kann. Fraenkel verbesserte dies Verfahren bedeutend, indem er die Luftblasen langsam durch die Barytlösung gehen lässt, was mittelst einer als Aspirator dienenden Auslaufflasche erreicht wird. Durch die kleinen und langsam durchstreichenden Luftblasen wird natürlich eine viel genauere und vollständigere Absorption der CO_2 bewirkt, und das Durchpressen mittelst des Gummiballons fällt weg.

Es existirt noch ein zweites Verfahren von Smith, welches in der Anwendung von mehreren verschieden grossen Flaschen, deren Volumen bekannt ist, besteht. Da dies Verfahren unbequem ist wegen der vielen Flaschen und wenig gebraucht wird, so können wir es bei Seite lassen.

Wenn wir nun alle diese Methoden, abgesehen von dem exakten Pettenkofer'schen Verfahren, betrachten,

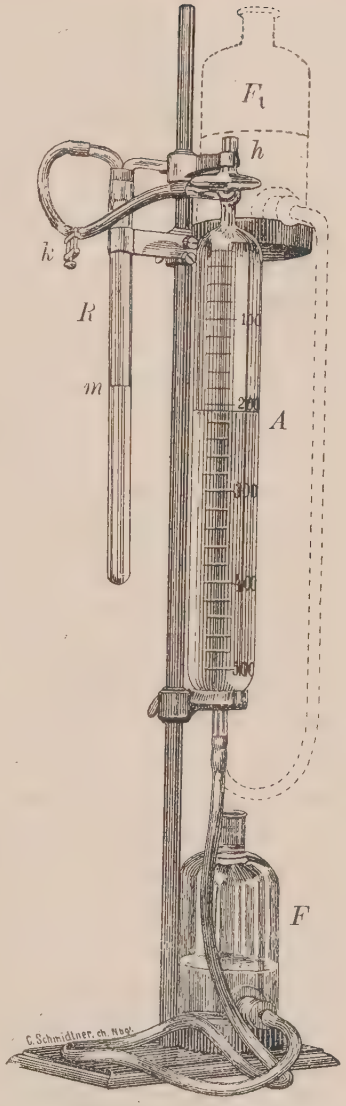
so sehen wir, dass überall die Verwendung einer verdünnten Barytlösung als Absorptionsflüssigkeit manches Missliche mit sich bringt. Eine entschiedene Verbesserung dem gegenüber ist die von Lunge und Zeckendorf und nach ihnen von Lehmann angewandte Natriumcarbonatlösung und gleichzeitige Färbung derselben mit Phenolphtaleïn. Das Verfahren besteht darin, dass in den minimetrischen Apparat statt der Barytlösung eine Natriumcarbonatlösung, welche mit Phenolphtaleïn gefärbt ist, eingefüllt*) und dann die zu untersuchende Luft mittelst des Gummiballons hindurchgetrieben wird. Der Eintritt der neutralen Reaktion, der sich durch die Entfärbung zu erkennen giebt, lässt sich bei einiger Uebung leicht beobachten, jedoch werden auch hier die vorhin besprochenen Fehler auftreten, welche der Handhabung des Gummiballons anhaften. Selbst das Befolgen der Anforderung, nach jedesmaligem Ausdrücken des Ballons das Fläschchen etwa eine Minute gut zu schütteln, um eine vollständige Absorption zu erzielen, dürfte den Fehler nicht vollständig beseitigen. Ausserdem kann die Procedur des Schüttelns völlig umgangen werden, wenn nur die Luftblasen fein genug sind und so langsam auf einander folgen, dass eine völlige Absorption eintreten kann.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, bedienten wir uns folgenden, durch nebenstehende Figur veranschaulichten Apparates.

An einem eisernen Stativ ist mittelst passender Halter ein von 20 zu 20 ccm getheilter Cylinder A von

*) Die Sodalösung war eine $^1/_{300}$-Normal-Natriumcarbonatlösung, welche im Liter 0,02 gr. Phenolphtaleïn enthält.

500 ccm Rauminhalt befestigt*). Derselbe ist an beiden Enden stark verengt und geht in kurze Rohransätze aus; der obere Rohransatz trägt einen starken Dreiweghahn h. Neben dem Cylinder A und etwa in gleicher Höhe mit ihm ist an demselben Stativ in einer Federklemme ein ca. 30 cm langes dickwandiges Reagensglas R von 12 bis 13 mm lichter Weite angebracht, das eine 20 ccm Inhalt anzeigende Marke m trägt und sich oben, um einen grösseren Stopfen aufnehmen zu können, um einige mm erweitert. Dieses Reagensglas ist mit einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen verschlossen; die eine Bohrung desselben trägt ein starkwandiges enges Glasrohr, das bis dicht auf den Boden des Reagensglases



*) Unsere ersten Apparate waren etwas anders zusammengestellt. Nachdem die Form derselben auf Grund unserer Versuche eine definitive geworden war, hat Herr Rich. Hennig, Mechaniker am hiesigen physiolog. Institut, die Ausführung der in der Folge von uns benutzten Apparate übernommen.

herunterreicht und unten in eine möglichst feine capillare Spitze ausgezogen ist; in der zweiten Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes, mit dem Stopfen abschneidendes Röhrchen, welches durch einen kurzen Gummischlauch mit dem seitlichen Ansatz des Dreiweghahns h in Verbindung steht. Ist nun der calibrirte Cylinder A mit Wasser gefüllt und ist der Dreiweghahn so gestellt, dass Cylinder und Reagensglas mit einander communiciren, so wird, wenn man das Wasser aus A langsam ablaufen lässt, da nirgends Luft nachtreten kann ausser durch das capillare Röhrchen, die Luft hier durchgehen müssen und die fein ausgezogene Spitze wird bewirken, dass nur ziemlich kleine Luftblasen eintreten. Um aber in jedem Falle den Luftstrom möglichst fein abstufen zu können, legt man über das verbindende Schlauchstück einen Schraubenquetschhahn k mit engem Gewinde. Auf diese Weise kann man die Luftblasen so klein und so langsam, als man will, durchpassiren lassen. Um den Cylinder A nicht immer nachfüllen zu müssen, was bei öfteren Versuchen störend wäre, verbindet man den unteren Rohransatz desselben durch einen Schlauch mit einer am Boden seitlich tubulirten Füllflasche F von etwa 600 ccm Rauminhalt.

Der Versuch gestaltet sich folgendermassen: Man füllt die Flasche F mit gewöhnlichem Wasser, öffnet den Dreiweghahn und lässt den Cylinder A bis zur O-Marke voll laufen, indem man die Füllflasche in die Stellung F_1 bringt, beschickt das Reagensglas mit phenolphtaleïngefärbter Sodalösung, schaltet dann den Dreiweghahn um, setzt die Flasche F auf den Boden des Stativs und regulirt den alsbald eintretenden Luftstrom mit Hilfe des Schraubenquetschhahns k. Sobald die Füllung des Reagensglases, von oben gesehen, farblos

erscheint, unterbricht man den Luftstrom, bringt die Wasserniveaus der Füllflasche und des Cylinders in eine Ebene und liest das aspirirte Luftvolumen an der Theilung des Cylinders ab.

Es fragt sich nun vor Allem:

a) welche Concentration der Natriumcarbonatlösung ist am zweckentsprechendsten und

b) welchen Einfluss hat die Höhe der Säule der absorbirenden Lösung auf die Absorption der CO_2?

Es sind dies zwei Umstände, welche unserem Erachten nach bisher noch nicht genügend gewürdigt wurden und welche, wie sich zeigen wird, einen erheblichen Einfluss auf die Resultate ausüben.

Was die zu gebrauchende Flüssigkeit anlangt, so hat schon Lunge empfohlen eine $^1/_{500}$-Normal-Natriumcarbonatlösung zu nehmen, in welcher im Liter 0,02 gr. Phenolphtaleïn aufgelöst sind. Da sich aber diese Lösung nicht gut hält, so räth Lunge eine $^1/_{10}$-Normal-Natriumcarbonatlösung zu bereiten und auf 1 Liter 1 gr. Phenolphtaleïn zuzufügen. Von dieser Lösung werden dann bei jedesmaligem Gebrauch einige ccm entnommen und mit reinem frisch destillirten Wasser entsprechend verdünnt.

Wir stellten das Reagens in etwas anderer Weise her. Wir bereiteten uns eine Lösung von 0,5 gr. Phenolphtaleïn in 1 Liter absolut säurefreien ca. 70 %igen Alkohols (vorher über Kalk destillirt) und gaben von dieser Lösung jedesmal zu der für den einzelnen Versuch abgemessenen Menge Sodalösung so viel Tropfen, dass die Flüssigkeit einen bestimmten Farbenton zeigte.

Ferner benutzten wir bei allen Versuchen — falls nicht eine Abänderung besonders erwähnt ist — eine $^1/_{250}$-Normal-Natriumcarbonatlösung. Wenn künftighin

der blosse Ausdruck „Normallösung“ gebraucht wird, so ist stets diese $^1/_{250}$-Lösung gemeint.

Wir begannen nun unsere Versuche damit, dass wir zwei Apparate, die sich gegenseitig controliren sollten, nahe neben einander aufstellten, dieselben mit je 5 ccm *) Normallösung beschickten und je 4 Tropfen Phenolphtaleïn zusetzten, wodurch eine schöne und genügend starke Färbung erzielt wurde. Nachdem so beide Apparate gleichmässig beschickt waren, wurde auf beiden Seiten die Luft in möglichst gleichen Bläs'chen aspirirt. Die Resultate differirten trotzdem ziemlich beträchtlich, und auch bei weiteren Versuchen konnte keine befriedigende Uebereinstimmung erzielt werden. Wir schlossen daraus, dass vielleicht trotz der geringen Entfernung zwischen beiden Apparate die zugeführte Luft verschiedenartig sein könnte. Aus diesem Grunde wurden die Enden der luftzuführenden Röhrchen durch Schläuche und mittelst eines T-Rohrs so miteinander verbunden, dass beide Apparate durch eine einzige Oeffnung Luft erhielten. Die folgenden Versuche ergaben nun viel brauchbarere Resultate; aber Schwankungen in den beiden Apparaten traten immer noch auf. Da die Säule mit 5 ccm Normalflüssigkeit ziemlich klein war, so verdünnten wir jetzt dieselbe Menge (5 ccm Normallösung) mit der gleichen Menge destillirten Wassers, setzten aber, um die gleiche Farbenintensität wie vorher zu erlangen, 8 Tropfen Phenolphtaleïn zu. Bei diesem Versuche zeigte sich nun in beiden Apparaten eine solche Differenz im Vergleich zu den vorigen, dass hieran unmöglich der geringe Unterschied in der Höhe der Flüssigkeitssäulen allein Schuld sein

*) Es versteht sich von selbst, dass alle Masse so genau wie möglich genommen werden müssen.

konnte. Die Versuche wurden wiederholt und stets mit demselben Erfolg. Daraufhin wurden der Reihe nach Mischungen von

Normallösung		dest. Wasser		Phenolphtaleïn
5 ccm	+	10 ccm	+	12 Tropfen
5 „	+	15 „	+	16 „
5 „	+	20 „	+	20 „
5 „	+	25 „	+	24 „

als Füllung des Reagensglases angewandt. Es ergaben sich aber hiebei ganz überraschende Befunde, indem nämlich mit zunehmender Verdünnung und dadurch bewirktem Höherwerden der Flüssigkeitssäulen die verbrauchten Luftvolumina immer kleiner wurden, und zwar in dem Masse, dass bei einer Verdünnung von 5 auf 30 ccm kaum der fünfte Theil Luft gebraucht wurde, wie bei der ursprünglichen Füllung mit allein 5 ccm Normalflüssigkeit. Es war wenig wahrscheinlich, dass die Verschiedenheit der Höhen der Flüssigkeitssäulen an und für sich so grosse Unterschiede im Luftverbrauch bewirken sollte. Wir vermutheten daher, und wie sich zeigte mit Recht, dass in dem destillirten Wasser oder in dem Phenolphtaleïn oder in beiden eine Fehlerquelle liegen müsse. Wir fanden dieselbe in dem Luft- oder richtiger CO_2-Gehalt des destillirten Wassers. Um den Fehler zu eliminiren, mussten wir in einem Falle dem durch den Destillations-Apparat des physiologischen Instituts gewonnenen völlig reinen destillirten Wasser, das einige Zeit in lose verschlossenen Ballons aufbewahrt worden war, auf 100 ccm genau 11 ccm unserer Normalflüssigkeit zufügen. Mit Phenolphtaleïn blieb dieses corrigirte Wasser farblos, doch trat jetzt nach Zusatz von einem Tropfen Normallösung sogleich Rothfärbung auf, die wiederum durch einiges Umschwenken an der

Luft leicht wieder verschwand. Dieses so zubereitete „Normalwasser“ ist absolut neutral, es wurde zu allen weiteren Versuchen ausschliesslich benützt, ebenso zum Ausspülen aller bei den Versuchen gebrauchten Röhren und Gefässe.

Es ergiebt sich also aus Vorstehendem, dass das bei dem hier besprochenen Verfahren der CO_2-Bestimmung zu verwendende destillirte Wasser in jedem Falle daraufhin zu prüfen ist, ob dasselbe auf Zusatz weniger Tropfen Normallösung mit Phenolphtaleïn sofort eine Röthung giebt, oder ob zur Bindung der gelösten CO_2 erst eine grössere Menge Normallösung zugefügt werden muss. Stets wird man durch passenden Normallösungzusatz eine genau neutrale Reaction des Wassers herstellen müssen. Ist das Wasser frisch am Destillationsapparate aufgefangen, so fällt die Correction fort; ebenso, wenn das frisch aufgefangene Wasser so aufbewahrt *) wird, dass es keine die neutrale Reaction alterirenden Gase aus der umgebenden Atmosphäre aufnehmen kann. Auch wenn man das Wasser lebhaft kochen und vor Luftzutritt geschützt erkalten lässt, kann die Correction unterbleiben. In der Regel wird man aber den Wasserfehler am einfachsten dadurch beseitigen, dass man so viel Natriumcarbonatlösung zufügt, dass eine mit Phenolphtaleïn versetzte Probe desselben nunmehr mit 1 bis zwei Tropfen Normallösung sich sofort röthet.

Nachdem der — unter Umständen nicht unbeträchtliche Fehler, welchen der CO_2-Gehalt des destillirten

*) Man bewahrt das Wasser in einer Heberflasche auf, bei welcher die nachtretende Luft ein U-Rohr passiren muss, das einerseits mit KOH-getränkten, anderseits mit H_2SO_4-getränkten Bimssteinstücken gefüllt ist.

Wassers erzeugen kann, erkannt war, wurde eine neue $^1/_{250}$-Normal-Natriumcarbonatlösung (Normallösung) hergestellt und dazu das Normalwasser benützt. In ähnlicher Weise verfuhren wir, als wir uns mittelst käuflichen reinen Alkohols eine neue neutrale Phenolphtaleïnlösung herstellten; auch hier fügten wir so viel Normallösung zu, dass die Phenolphtaleïnlösung zwar noch ganz farblos blieb, dass aber 50 ccm derselben auf Zusatz eines Tropfens Normallösung sich sogleich rötheten.

Nach Beseitigung aller dieser Fehlerquellen wurden die Versuche wiederholt, und jetzt stimmten die Resultate in beiden Apparaten bei gleicher Reagensglasfüllung constant überein, gleichviel welche Verdünnung angewandt wurde. Jetzt konnte sich auch ein besseres Resultat in Bezug auf die Wirkung einer hohen oder niedrigen Flüssigkeitssäule erwarten lassen. Alle Versuche, welche im Folgenden angegeben sind, wurden in einem besonderen, isolirt gelegenen Zimmer des physiologischen Instituts angestellt, in welchem andere Experimente nicht stattfanden und wo man sicher sein konnte, geringere Schwankungen im Gehalt der Luft an CO_2 zu finden als etwa im Laboratorium selbst. Das Zimmer war ziemlich gross. Der Tisch, auf welchem sich die Apparate befanden, stand in der Mitte des Zimmers, wo die Luftströmungen, wie sie sonst in der Nähe der Fenster und Thüren vorhanden sind, sich nicht mehr geltend machen konnten. Der Temperatur betrug im Durchschnitt 9° C. Abends wurden keine Versuche mehr gemacht, da sich bei Gaslicht nicht leicht entscheiden lässt, wann völlige Entfärbung eintritt oder ob noch eine schwache Färbung besteht, und weil infolge der Verbrennung des Gases die Zusammensetzung der Zimmerluft sich ganz erheblich ändert, was wir bei den ersten Versuchsreihen zu

vermeiden wünschten. Die eingetretene Entfärbung lässt sich am besten auf die Weise erkennen, dass man von oben in das Reagensglas hineinsieht; man wird dann noch längere Zeit einen rothen Schimmer auf dem oberen Flüssigkeitsspiegel wahrnehmen können, während die Flüssigkeit in dünner Schicht (von der Seite betrachtet) bereits völlig farblos erscheint. Das Verschwinden des letzten röthlichen Scheines bei der Betrachtung von oben kann als sicheres Zeichen für das Ende der Reaktion angesehen werden.

Wir begannen nun die Versuche damit, dass wir mit 5 ccm Normalflüssigkeit als Reagensglasfüllung anfingen, und dann successive bei den nächsten Versuchen dieselbe Menge Normalflüssigkeit mit 5 ccm Normalwasser, dann mit 10, 15 u. s. w. ccm verdünnten, und dementsprechend auch mehr Phenolphtaleïn zusetzten und zwar, wie schon erwähnt, auf je 5 ccm jedesmal 4 Tropfen, also:

Normalflüssigkeit		Normalwasser		Phenolphtaleïn
5 ccm	+	0 ccm	+	4 Tropfen
„ „	+	5 „	+	8 „
„ „	+	10 „	+	12 „
„ „	+	15 „	+	16 „
bis auf „ „	+	30 „	+	28 „ u. s. f.,

was einer 7-fachen Verdünnung der ursprünglichen $^1/_{250}$-Normalflüssigkeit entspricht.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Es bedeuten I und II die beiden Apparate und die darunter stehenden Zahlen geben den Luftverbrauch an; in der Kopfreihe ist der Verdünnungsgrad der Reagensglasfüllung bezeichnet.

5 ccm Normalflüssigkeit		5 ccm Normalflüssigkeit auf 10 ccm verdünnt		5 ccm Normalflüssigkeit auf 15 ccm verdünnt	
I	II	I	II	I	II
1750	1800	1450	1480	980	980
2000	2100	1260	1240	960	940
1800	1840	960	920	1060	1050
2600	2500	1260	1285	890	850
1900	1850	1080	1060	600	620
1710	1800	1260	1240	960	990

5 ccm Normalflüssigkeit auf 20 ccm verdünnt		5 ccm Normalflüssigkeit auf 25 ccm verdünnt		5 ccm Normalflüssigkeit auf 30 ccm verdünnt	
I	II	I	II	I	II
920	920	920	920	820	810
980	980	890	870	600	590
1040	1040	940	950	500	500
840	840	870	880	860	860
1040	1035	520	520	920	920
600	580	710	705	680	690

Wenn wir diese Zahlen betrachten, muss uns Verschiedenes auffallen. Erstlich, dass die Versuche bei einer Füllung der Röhre mit nur 5 ccm grössere Differenzen in den Resultaten der beiden Apparate selbst ergeben, als dies z. B. bei einer Verdünnung von 5 auf 20 oder 25 ccm der Fall ist; wir sehen bei geringer oder gar keiner Verdünnung die Resultate in beiden Apparaten bis zu 100 ccm Luftverbrauch differiren, während bei den starken Verdünnungen eine Differenz von 20 ccm gewöhnlich nicht überschritten wird. Diese letzteren kleinen Abweichungen beruhen auf nicht zu vermeidenden

Beobachtungs- und Ablesungsfehlern, sind aber so geringfügig, dass sie gar nicht in Frage kommen.

Bei dem grösseren Luftverbrauch und dem hieraus nothwendig werdenden öfteren Füllen des Cylinders A und dem öfteren Ablesen des Volumens, wie dies bei einer Beschickung des Reagensglases mit nur 5 ccm Normalflüssigkeit erforderlich ist, summiren sich diese Fehler, und dadurch erklären sich zum Theil die grösseren Differenzen zwischen den Ergebnissen beider Apparate.

Weiterhin sehen wir aber vor Allem, dass bei einer Füllung mit 5 ccm Normallösung oder mit 5 ccm Normallösung, die auf 10 ccm verdünnt wurden, weit grössere Luftmengen zur Entfärbung nöthig sind als bei den stärkeren Verdünnungen. Es ist selbstverständlich, dass hier wie dort die Resultate zwischen den einzelnen Doppelversuchen schwanken müssen, entsprechend dem jedesmaligen verschiedenen Gehalt der Untersuchungsluft an CO_2, aber Alles in Allem sehen wir doch, dass bei stärkerer Verdünnung die Schwankungen sich innerhalb viel engerer Grenzen halten als bei geringer oder gar keiner Verdünnung der angewandten Flüssigkeit. Da nun die Apparate fehlerfrei fungiren und alle eventuellen Fehlerquellen (der Säuregehalt des Verdünnungswassers, des Phenolphtaleïns), wie oben besprochen, eliminirt sind, so kann der Grund für die verschiedenen Resultate bei verschieden hohen Säulen nur in dem Einfluss zu suchen sein, welchen eben die Höhe der Flüssigkeitssäule auf die Absorption von CO_2 ausübt. Diesen Einfluss können wir uns leicht auf folgende Weise veranschaulichen. Wenn wir aus der ersten Verticalreihe der Tabelle die höchste, die niedrigste und eine mittlere Zahl herausnehmen, ebenso bei der zweiten,

der dritten Verticalreihe u. s. f., so erhalten wir eine Zahlenreihe, welche, graphisch dargestellt, die auf der am Ende beigeschlossenen Tafel verzeichnete Curve liefert.

Die Curve fällt zuerst stark ab, dann aber bei einer Verdünnung von 5 auf 20 oder von 5 auf 25 ccm verläuft sie nahezu horizontal. Würden wir hier die Curve aus vielen einzelnen Versuchswerthen construiren, so würde sie noch einige kleine Schwankungen zeigen, diejenigen Schwankungen nämlich, welche den Beobachtungsfehlern entsprechen; im ganzen aber würde sich das Bild nicht ändern.

Das in der Curve sich ausprägende Versuchsergebniss lässt sich kurz in dem Satz zusammenfassen:

Die Absorption von CO_2 in einer sehr verdünnten Natriumcarbonatlösung ($^1/_{250}$-normal) ist um so unvollkommener, je niedriger die Säule der absorbirenden Lösung ist; sie wird bei einer gewissen Höhe der Säule eine vollständige, ein weiteres Erhöhen der Flüssigkeitsschicht über diese Grenze hat auf die Absorption keinen Einfluss mehr.

Nach unseren Beobachtungen liegt diese Grenze bei einer Höhe von 13 bis 14 cm, d. h. in einer 13 bis 14 cm hohen Säule einer sehr verdünnten Natriumcarbonatlösung wird die CO_2 eines in feinsten Bläschen durchtretenden Luftstroms vollständig absorbirt. Bei der von uns gewählten Dimension des zur Aufnahme der Normallösung bestimmten Reagensglases — lichte Weite des Glases 12 bis 14 mm — bilden 20 ccm eine Flüssigkeitsschicht von 13 bis 17 cm Höhe. Wir haben daher bei allen folgenden Versuchen, welche die quantitative Bestimmung der CO_2 in der Zimmerluft bezweckten, eine

Mischung von 5 ccm der $^1/_{250}$-Normal-Natriumcarbonatlösung (Normallösung) mit 15 ccm destillirten Wassers und 20 Tropfen Phenolphtaleïn, also 20 ccm einer $^1/_{1000}$-Normal-Natriumcarbonatlösung angewendet. Die Mischung wurde für jeden Versuch frisch bereitet, indem wir aus drei Büretten die bezeichneten Quantitäten der einzelnen Flüssigkeiten in das Reagensglas zusammengaben. Wir sind, wie hier im Voraus bemerkt sein mag, bei allen unsern CO_2-Bestimmungen mit dieser sehr verdünnten Absorptionslösung gut ausgekommen. Es ist aber ohne Weiteres klar, dass man bei sehr kohlensäurereicher Luft den Apparat auch mit 20 ccm einer $^1/_{500}$- oder $^1/_{250}$-Normal-Sodalösung beschicken kann.

Nach diesen Vorversuchen konnten wir daran gehen, den Werth des Apparates für die quantitative CO_2-Bestimmung zu erproben. Zu dem Ende wurde neben den beiden Apparaten, die bisher immer gleichzeitig benutzt worden waren und auch fernerhin zur gegenseitigen Controle gleichzeitig gebraucht werden sollten, noch eine Pettenkofer'sche Röhre aufgestellt und durch T-Rohr so mit den Apparaten verbunden, dass in alle drei die Zimmerluft nur durch eine gemeinsame Zugangsöffnung eintreten konnte. Bei einigen Versuchen wurde die Luft mittelst calibrirter Heberflasche durch die Pettenkofer'sche Röhre gesaugt, später immer mittelst einer Körting'schen Wasserstrahlpumpe, deren Wirkung durch ein Ventil passend regulirt war; beim Gebrauch der Pumpe geschah die Messung der aspirirten Luft in einer eingeschalteten Gasuhr; die durchgesaugte Luftmenge betrug nie weniger als 15 Liter. Die Röhrenversuche dauerten mindestens 4, in der Regel 6 bis 8 Stunden. Aus ihnen wurde in bekannter Weise (durch Oxalsäuretitration des Baryts) die absorbirte CO_2 bestimmt und

der CO_2-Gehalt der Luft für reducirtes Luftvolumen in ‰ ausgerechnet.

Während ein Pettenkofer'scher Versuch im Gang war, stellten wir in jeder Stunde zwei Parallelversuche mit den beiden Apparaten an. Aus den erhaltenen 8 bis 16 Zahlen, die meist sehr wenig von einander differirten — ein Zeichen dafür, dass die Zusammensetzung der Luft während der Versuchszeit ungeändert blieb — d. i. aus den Zahlen, welche das die Entfärbung der rothen Normallösung bewirkende Luftquantum in ccm angaben, wurde das arithmetische Mittel genommen und der so gefundene mittlere Luftverbrauch als derjenige angesehen, welcher bei einem CO_2-Gehalt der Luft, wie ihn die gleichzeitige Bestimmung nach Pettenkofer ergeben hatte, die Endreaction herbeiführte. Zwischen dem Luftverbrauch und dem CO_2-Gehalt der betreffenden Luft musste eine gesetzmässige Beziehung bestehen, das ist die Voraussetzung nicht allein unseres Verfahrens, sondern aller in der Einleitung erwähnten Methoden der minimetrischen CO_2-Bestimmung; welcher Art diese Beziehung in unserm Falle sei, musste aus einer grösseren Reihe von Versuchen mit unserm Apparat und von parallelen Pettenkofer'schen Analysen ersichtlich werden.

Die ersten Prüfungen beschränkten sich lediglich auf Versuche mit normaler Zimmerluft. In unserm Arbeitsraum, von welchem störende Einflüsse möglichst ferngehalten wurden, schwankte der CO_2-Gehalt der Luft in den Monaten März und April zwischen 0,320 und 0,425 ‰. Wir fanden nun, dass in den beiden Apparaten z. B. bei 0,36 ‰ CO_2 950 ccm und bei 0,425 ‰ CO_2 820 ccm Luft die Entfärbung der phenolphtaleïngefärbten Normallösung bewirkten, und wir glaub-

ten aus diesen und einigen anderen zusammengehörigen Versuchsergebnissen die schon durch theoretische Erwägung nahe gelegte Regel ableiten zu können: dass der Luftverbrauch dem CO_2-Gehalt umgekehrt proportional sei, dass also, wenn K und K_1 den CO_2-Gehalt zweier Luftarten angeben und V und V_1 die zugehörigen Luftvolumina, welche die Normallösung entfärben, die Proportion bestehe

$$K : K_1 = V_1 : V.$$

Für K = 0,33 d. h. für einen CO_2-Gehalt von 0,33 ‰ musste V = 1000 sein, so viel ergab sich nahezu übereinstimmend durch Umrechnung von sechs Versuchswerthen; diese Zahlen konnten mithin bei der weiteren Prüfung der Richtigkeit der abgeleiteten Proportion zu Grunde gelegt werden.

Durch Einsetzung von K = 0,33 und von V = 1000 geht die Proportion über in

$$0{,}33 : K_1 = V_1 : 1000$$

und hieraus folgt

$$K_1 = \frac{0{,}33 \times 1000}{V_1}$$

oder, in Worten: Der CO_2-Gehalt einer Luft in ‰ wird gefunden, wenn man mit dem Luftverbrauch in 330 dividirt. Wenn dies richtig ist, so müssen die hiernach berechneten Resultate der Luftanalysen, welche — bei verschiedenstem CO_2-Gehalt der Luft — mit dem kleinen Apparat ausgeführt werden, mit den Resultaten der parallelen Pettenkofer'schen Bestimmungen sich decken.

Hatten wir bisher nur normale Zimmerluft analysirt, so kam es uns jetzt darauf an, mit CO_2-reicherer Luft experimentiren zu können. Wir versuchten zuerst die Luft eines kleinen Zimmers dadurch CO_2-haltiger zu machen, dass wir in demselben zwei Kipp'sche CO_2-Apparate

aufstellten und in gleichmässigem Gang erhielten, ohne jedoch mehr zu erreichen als eine sehr unbedeutende Zunahme und eine ungleichmässige Vertheilung des Gases. Viel besser und einfacher kamen wir dadurch zum Ziel, dass wir in dem kleinen Zimmer die Nacht vor dem Versuchstage eine oder mehrere Gasflammen bei festverschlossenen Thüren und Fenstern und bei Ausschluss jeder künstlichen Ventilation brennen liessen. Des Morgens wurde dann der Pettenkofer'sche Versuch in Gang gesetzt, wobei die Flammen weiterbrannten, und während der ganzen Dauer dieses Versuchs von Stunde zu Stunde gleichzeitig in unsern beiden Apparaten mit möglichster Genauigkeit ein Versuch gemacht. Von den Resultaten dieser 5 bis 6 Doppelversuche wurde wiederum das arithmetische Mittel genommen. Die Differenzen zwischen den einzelnen Doppelversuchen waren auch jetzt sehr gering, woraus hervorgeht, dass auch der künstlich erzeugte höhere CO_2-Gehalt der Luft während der Dauer der Pettenkofer'schen CO_2-Bestimmung sich nicht geändert hatte. Indem wir immer grössere Mengen Leuchtgas während der Versuchszeit verbrannten, gelang es, den CO_2-Gehalt der Zimmerluft stufenweise von 0,425 ‰ auf 3,32 ‰ hinaufzutreiben. Darüber hinauszugehen, was an und für sich wohl möglich gewesen wäre, schien nicht nothwendig, da die gewonnenen Zahlen zur Beurtheilung der fraglichen Regel

$$K_1 = \frac{0{,}33 \times 1000}{V_1}$$

bereits genügten.

Die Ergebnisse der parallelen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der ersten Rubrik findet sich der nach Pettenkofer bestimmte CO_2-Gehalt der Luft in ‰, in der zweiten stehen die

zugehörigen Werthe für den Luftverbrauch in unserm Apparat; diese Luftvolumina sind nicht auf 760 mm Hg und 0° reducirt. In der dritten Columne ist der CO_2-Gehalt in ‰ angegeben, so wie er sich aus dem Luftverbrauch nach der Formel $K_1 = \frac{0{,}33 \times 1000}{V_1}$ berechnet. Die vierte Rubrik endlich enthält die auf 760 mm Hg und 0° reducirten Werthe aus Rubrik II; die letzte Stelle der Zahlen ist meist abgerundet.

Tabelle A.

I. **CO_2-Gehalt in ‰** nach Pettenkofer bestimmt	II. **Luftverbrauch in ccm** nicht reducirt auf 760 mm Hg und 0°	III. **CO_2-Gehalt in ‰** berechnet nach der Formel $K_1 = \frac{0{,}33 \times 1000}{V_1}$	IV. **Luftverbrauch in ccm** reducirt auf 760 mm Hg und 0°
3,32 ‰	103 ccm	3,20 ‰	95 ccm
2,49 „	130 „	2,53 „	120 „
2,12 „	152 „	2,17 „	137 „
2,01 „	166 „	2,00 „	149 „
1,05 „	320 „	1,03 „	290 „
0,725 „	470 „	0,702 „	430 „
0,481 „	700 „	0,47 „	640 „
0,425 „	820 „	0,402 „	743 „
0,41 „	850 „	0,388 „	774 „
0,355 „	920 „	0,358 „	842 „
0,361 „	950 „	0,347 „	855 „
0,320 „	1040 „	0,317 „	970 „

Diese Versuche wurden sämmtlich mit der grösstmöglichsten Genauigkeit ausgeführt, wie sich eine solche

nur nach längerer Uebung erreichen lässt. Trotzdem weist die Tabelle A kleine Unregelmässigkeiten auf. So sollte man eigentlich erwarten, dass bei 0,361 ‰ CO_2 sich 920 ccm Luftverbrauch und umgekehrt bei 0,355 ‰ CO_2 950 ccm Luftverbrauch ergeben haben würden, allein die experimentellen Befunde widersprachen der Berechnung. Vielleicht war die vorletzte CO_2-Bestimmung nach Pettenkofer nicht ganz correct ausgefallen. Indess ist die hier vorliegende Regelwidrigkeit eine so geringe, dass sie durchaus vernachlässigt werden kann; ebenso fallen die Differenzen der Werthe für den CO_2-Gehalt aus Rubrik III und der entsprechenden Werthe aus Rubrik I nicht ins Gewicht. Alles in Allem genommen, können wir aus dem experimentell gewonnenen Zahlenmaterial zweifelsohne folgern, dass die aufgestellte Proportion

$$K : K_1 = V_1 : V$$

richtig ist und dass der kleine Apparat zuverlässig arbeitet. Für die praktische Verwendung desselben zur minimetrischen CO_2-Bestimmung gilt die Regel, dass für jeden Luftverbrauch (V_1) der zugehörige CO_2-Gehalt der Luft in ‰ (K_1) gefunden wird nach der Formel

$$K_1 = \frac{0{,}33 \times 1000}{V_1}.$$

Setzt man in diese Formel für V_1 der Reihe nach 20, 40, 60, 80 u. s. f. bis 1000 ein und führt die Divisionen aus, so erhält man eine zweite Tabelle, welche die erste vervollständigt und, wie wir annehmen müssen, auch corrigirt. Die einmal ausgerechnete Tabelle B überhebt uns zugleich der jedesmaligen Einzelberechnung, wir können aus ihr für jeden Luftverbrauch den zugehörigen CO_2-Gehalt direct entnehmen.

Tabelle B.

Luftverbrauch in ccm	CO_2-Gehalt in ‰	Luftverbrauch in ccm	CO_2-Gehalt in ‰	Luftverbrauch in ccm	CO_2-Gehalt in ‰	Luftverbrauch in ccm	CO_2-Gehalt in ‰	Luftverbrauch in ccm	CO_2-Gehalt in ‰
20	16,5	220	1,5	420	0,785	620	0,532	820	0,402
40	8,25	240	1,375	440	0,75	640	0,515	840	0,392
60	5,5	260	1,27	460	0,717	660	0,5	860	0,383
80	4,125	280	1,178	480	0,687	680	0,485	880	0,375
100	3,3	300	1,1	500	0,66	700	0,471	900	0,367
120	2,75	320	1,031	520	0,635	720	0,458	920	0,358
140	2,357	340	0,970	540	0,611	740	0,446	940	0,351
160	2,062	360	0,916	560	0,589	760	0,435	960	0,343
180	1,833	380	0,87	580	0,568	780	0,422	980	0,336
200	1,65	400	0,832	600	0,55	800	0,416	1000	0,33

Die für den Gebrauch des neuen Apparates gegebenen Erläuterungen lassen einen Punkt ganz ausser Acht, der bei allen exacten CO_2-Bestimmungen berücksichtigt werden muss, nämlich die Reduction des verbrauchten Luftvolumens auf 760 mm Hg und 0°. Bei den Versuchen, aus welchen wir die Formel $K_1 = \frac{0{,}33 \times 1000}{V_1}$ ableiteten, wurden die Luftvolumina nicht reducirt, und demgemäss soll bei einer nach dieser Formel auszurechnenden CO_2-Bestimmung das verbrauchte Luftvolumen auch nicht reducirt werden. Hieraus können gewisse Fehler entspringen; aber die Fehler sind nicht erheblich, bei praktisch-hygienischen Luftanalysen sind sie irrelevant. Temperatur- und Druckcorrection würden bei jeder CO_2-Bestimmung erst eine längere Rechnung nothwendig machen,

die man gern vermeidet bei einem Verfahren, das rasch und bequem ausführbar sein soll.

Will man aber, um das Resultat so genau als möglich zu gestalten, die Reduction des Luftvolumens nicht vernachlässigen, so ist die Constante 0,33 in der Formel für K_1 abzuändern in 0,31. Für ein reducirtes V_1 wird mithin

$$K_1 = \frac{0{,}31 \times 1000}{V_1}.$$

Es versteht sich von selbst, dass in diesem Falle die Tabelle B nicht gilt.

Für den praktischen Gebrauch kann die ganze CO_2-Bestimmung nicht unwesentlich abgekürzt werden in folgender Weise. Man bereitet sich zu Hause ein für die beabsichtigten Bestimmungen sicher ausreichendes Quantum von $^1/_{1000}$-Normal-Natriumcarbonatlösung, die sogleich den erforderlichen Zusatz von Phenolphtaleïn erhält, und nimmt diese in einer oder mehreren kleinen Flaschen (Medicinflaschen von 100 ccm Inhalt) an den Ort der Untersuchung mit. Den Apparat stellt man möglichst in der Mitte des betreffenden Raumes, nicht zu nahe der Thüre oder den Fenstern auf. Nachdem das Reagensglas des Apparats mit der fertigen Lösung bis zur Marke (20 ccm) gefüllt ist, setzt man den Versuch in Gang, regulirt den Luftstrom mit der Hülfe des Quetschhahns so, dass nur äusserst kleine Bläschen in der Absorptionsflüssigkeit aufsteigen, und tritt dann am besten zurück, damit nicht die Exspirationsluft direct mit dem Apparat in Berührung komme. Sieht man nun, dass nach einmaligem Auslaufen des calibrirten Cylinders die Sodalösung noch nicht entfärbt oder doch der Entfärbung nahe ist, so braucht der Versuch, vorausgesetzt dass es sich nur um eine aus praktisch-hygienischen

Gründen vorzunehmende Luftprüfung handelt, gar nicht bis zu Ende weitergeführt zu werden. Denn aus der Tabelle ist ersichtlich, dass 500 ccm Luftverbrauch einem CO_2-Gehalt von 0,66 ‰ entsprechen: wenn nun 500 ccm aspirirter Luft noch keine Entfärbung bewirkt haben, so enthält die Luft offenbar weniger als 0,66 ‰ CO_2, und mit dem Nachweis, dass der CO_2-Gehalt unter dieser Grenze liegt, wird sich die hygienische Controle in den meisten Fällen genügen lassen können. Wer den CO_2-Gehalt einer normalen Luft genauer bestimmen will, muss natürlich den Versuch regelrecht zu Ende führen, indem er den ausgelaufenen Cylinder mittelst der Füllflasche wieder füllt und die Aspiration bis zur Entfärbung der Sodalösung fortsetzt.`

Soweit der praktische Theil. Es bliebe jetzt nur noch übrig, einige Thatsachen und Beobachtungen anzuführen, welche die hier in Frage kommenden chemischen Vorgänge betreffen.

Aus allem bisher Gesagten geht so viel hervor, dass eine bestimmte Menge einer $^1/_{250}$-Normal- oder einer $^1/_{1000}$-Normal-Natriumcarbonatlösung eine bestimmte Menge CO_2 zu binden vermag; es ist dies das rein empirische Ergebniss der angestellten Versuche. Welcher chemische Vorgang liegt nun dieser Bindung zu Grunde? Wie weit erklärt die Bildung von Natriumbicarbonat in quantitativer Beziehung die Absorption von CO_2?

Wir gehen aus von 5 ccm einer $^1/_{250}$-Normal-Natriumcarbonatlösung. — Natriumcarbonatlösung wird durch CO_2 in Bicarbonat übergeführt im Sinne der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\ NaHCO_3.$$

Das Aequivalentgewicht von Na_2CO_3 ist 53, dasjenige von CO_2 ist 22. 1 Lit. Normal-Na_2CO_3 enthält 53 gr. der reinen trocknen Substanz. Es vermag also zu binden:

1 Lit. einer Normal-Na_2CO_3-Lösung 22 gr. CO_2
1 ccm „ „ „ „ „ 22 mgr. CO_2
1 ccm einer $^1/_{250}$-Normal-Na_2CO_3-Lösung $\frac{22}{250}$ mgr. CO_2
5 ccm „ „ „ „ „ „ $\frac{5 \times 22}{250}$ mgr. CO_2

Da nun 1 mgr. $CO_2 = 0{,}508$ ccm CO_2 bei 760 mm Hg und 0° ist, so müssen

$$\frac{5 \times 22}{250} \text{ mgr. } CO_2 = \frac{5 \times 22}{250} \times 0{,}508 \text{ ccm} = 0{,}2235 \text{ ccm } CO_2$$

sein, d. h. es können

5 ccm einer $^1/_{250}$-Normal-Na_2CO_3-Lösung 0,2235 ccm CO_2, reducirt auf 760 mm Hg u. 0°, binden.

Rechnen wir nun aus, in wieviel ccm einer normalen Zimmerluft z. B. einer Luft mit $0{,}36‰$ CO_2 diese 0,2235 ccm CO_2 enthalten sind, so finden wir: in 620 ccm. Dieses Volumen einer Luft mit $0{,}36‰$ CO_2 würde hinreichen, um die in 5 ccm einer $^1/_{250}$-Normal-Natriumcarbonatlösung enthaltene Menge Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ überzuführen. Wir brauchten aber in unserm Apparat 950 ccm solcher Luft bis zum Eintritt der Entfärbung, wir brauchten also, als die Absorptionsflüssigkeit nur mehr Natriumbicarbonat enthielt, noch ein Plus von über 300 ccm Luft. Es fragte sich nun: Ist dieses zweite Quantum Luft, welches — nachdem die Umwandlung des Carbonats in Bicarbonat vollendet ist — die Endreaction herbeiführt, constant bei constanter Zusammensetzung der Luft und ändert es sich, wie es sollte, umgekehrt proportional mit dem CO_2-Gehalt der Luft?

Wir versuchten dies zu entscheiden durch Parallelversuche mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat. Wir stellten uns eine $^1/_{250}$-Normal-Natriumbicarbonatlösung her, genau so, wie es früher bei der Normalnatriumcarbonatlösung geschehen war, nahmen von derselben 5 ccm und färbten diese in gewohnter Weise. Wie vorauszusehen war, färbte sich diese äusserst schwach alkalische Lösung im Vergleich zur Färbung der Normalnatriumcarbonatlösung nur sehr matt, so dass wir genöthigt waren, an Stelle der bisher gebrauchten etwas dickwandigen Reagensgläser unseres Apparates möglichst dünnwandige Röhrchen zu setzen. Auf diese Weise wurde die starke Refraktion gemindert, und die Färbung und Entfärbung konnte mit genügender Deutlichkeit erkannt werden. Wir füllten nun die Röhrchen mit 5 ccm der zubereiteten und gefärbten Normalnatriumbicarbonatlösung und verdünnten, um wenigstens eine Säule von 10 ctm Höhe zu erhalten, erst mit 5, später mit 10 ccm unseres Normalwassers. Zu bemerken ist hierbei noch, dass die ohnehin schon schwach gefärbte Lösung nach dieser Verdünnung einen so matten Farbenton zeigte, dass wir über eine Verdünnung von 5 auf 15 ccm nicht hinausgehen konnten, da sonst der Punkt der Entfärbung zu unsicher festzustellen gewesen wäre.

Dadurch erklärt sich wohl auch zum Theil, dass die gefundenen Zahlenwerthe etwas weiter auseinanderliegen, als dies bei Versuchen mit Natriumcarbonatlösung der Fall ist. Wir fanden nun, dass wir bis zur Entfärbung brauchten bei einer Verdünnung von

5 auf 10 ccm	5 auf 15 ccm
300 ccm Luft	200 ccm Luft
280 „ „	240 „ „
320 „ „	300 „ „
290 „ „	270 „ „
270 „ „	250 „ „
300 „ „	280 „ „
340 „ „	240 „ „
290 „ „	280 „ „
260 „ „	260 „ „
320 „ „	250 „ „

während der Luftverbrauch bei den gleichzeitigen Versuchen mit Natriumcarbonatlösung im Durchschnitt 950 ccm betrug.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zur Genüge trotz aller Schwankungen, dass diejenige Luftmenge, welche nach vollendeter Umwandlung des Carbonats in das Bicarbonat die Endreaction herbeiführt, bei constanter Luftzusammensetzung constant ist.

Weitere Versuche über den Luftverbrauch bei CO_2-reicherer Luft wurden mit dem Natriumbicarbonat nicht ausgeführt. — Die Wirkung der aspirirten Luft bezw. der CO_2 auf das Bicarbonat darf man sich vielleicht so vorstellen, dass die CO_2 sich in der Absorptionsflüssigkeit löst und dass durch die saure Lösung die alkalische Reaction des Bicarbonats beseitigt wird. Ein neutral reagirendes Natriumsalz der Kohlensäure ist bisher nicht bekannt, sonst könnte man annehmen, dass ein solches hier entsteht.

Um zu ermitteln, ob die Temperatur der Zimmerluft die CO_2-Bestimmung beeinträchtigen könne, wurde das in gewöhnlicher Weise mit Normallösung beschickte Reagensglas unseres Apparates in ein Gefäss mit Wasser gestellt und

das Wasser während der Dauer des Versuchs auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Es zeigte sich nun, dass Temperaturen von 20, 25 und 30° Cels. so gut wie gar keinen Einfluss auf die Absorption der CO_2 ausübten. Höhere Temperaturgrade kommen hier nicht in Betracht.

Es mag endlich noch beiläufig erwähnt sein, dass wir in einigen nebenher angestellten Versuchen geprüft haben, ob das Phenolphtalein durch einen anderen Farbstoff und das Natriumcarbonat durch eine andere gegen CO_2 differente Substanz mit Vortheil ersetzt werden könne. Es wurden aber weder in der einen noch in der anderen Richtung Beobachtungen gemacht, welche zu systematischen Versuchen aufgefordert hätten.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, Herrn Professor Dr. J. Rosenthal für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie Herrn Dr. O. Schulz, Assistent am hiesigen physiolog. Institut, für seine so überaus liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Litteratur:

v. Pettenkofer, Abhandl. der naturw. techn. Comm. der k. bayr. Ak. d. Wiss. II.

Ueber den Luftwechsel in Wohngebäuden; München 1858.

Zeitschr. für Biol. Bd. 11.

Hesse, Zeitschr. für Biol. Bd. 13 u. 14.

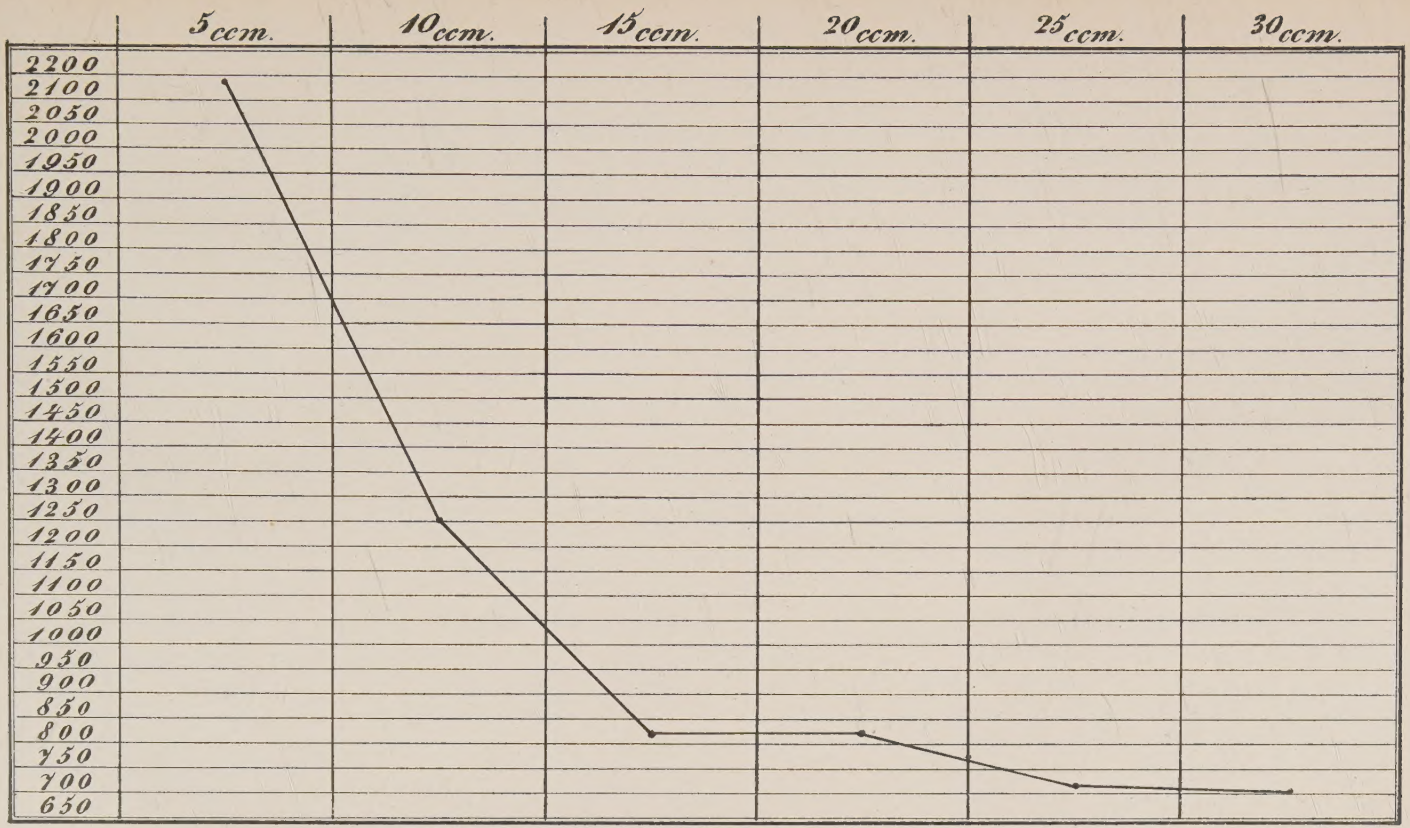
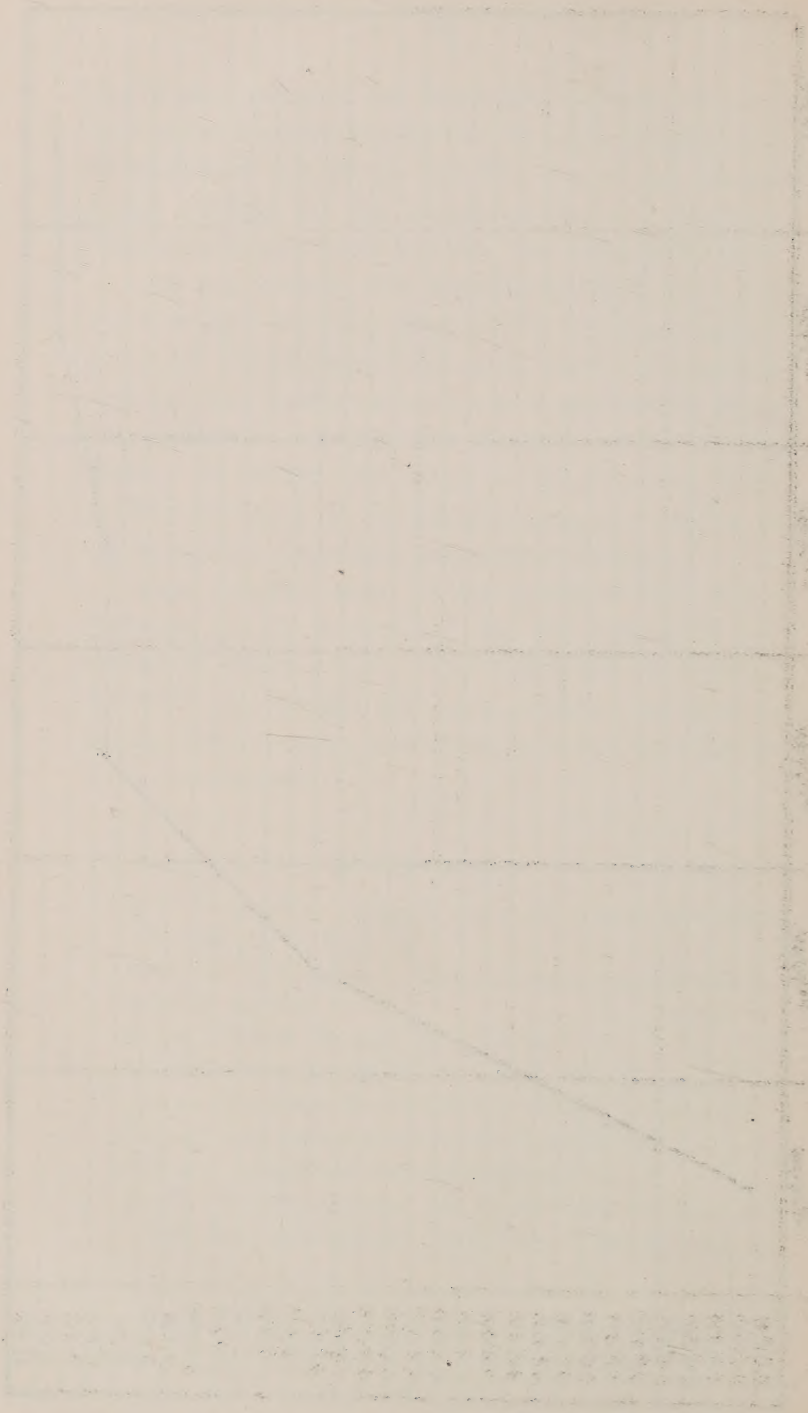
Vierteljahrsschr. für öff. Gesundheitspfl. Bd. 10.

Lunge, Zur Frage der Ventilation. Zürich. 2. Aufl. 1879.

Rosenthal, Vorlesungen über die Gesundheitspfl.

Flügge, hygienische Untersuchungsmethoden.

Fuchs Gottlob, Beiträge zur Untersuchung der Luft auf ihren Kohlensäuregehalt. Inaug.-Diss. Würzburg 1889.


5 ccm.
10 ccm.
15 ccm.
20 ccm.
25 ccm.
30 ccm.
2200
2100
2050
2000
1950
1900
1850
1800
1750
1700
1650
1600
1550
1500
1450
1400
1350
1300
1250
1200
1150
1100
1050
1000
950
900
850
800
750
700
650